



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 50 498 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 21 C 1/02**  
C 21 C 7/064  
C 21 C 7/10  
C 21 C 7/04  
C 21 C 7/06  
C 21 C 7/076

②① Aktenzeichen: 196 50 498.8  
②② Anmeldetag: 5. 12. 96  
④③ Offenlegungstag: 9. 4. 98

DE 196 50 498 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:  
196 39 795. 2 27. 09. 96

⑦① Anmelder:  
Vacmetal Gesellschaft für Vakuum-Metallurgie  
mbH, 44141 Dortmund, DE

⑦④ Vertreter:  
König, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Bergen, K., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 40219 Düsseldorf

⑦② Erfinder:  
Stolte, Gerd, Dipl.-Ing., 44289 Dortmund, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum Vakuumbehandeln von Stahlschmelzen

⑤⑦ Bei einem Verfahren zum Behandeln von Stahlschmelzen wird die Schmelze unter Einblasen eines Rührgases behandelt, vorwiegend mit Aluminium desoxidiert, sodann mit Kalk abgedeckt, unter Vakuum bei gleichzeitiger Wärme und Sauerstoffzufuhr entkohlt, desoxidiert, entschwefelt sowie temperaturgesteuert entstickt.

DE 196 50 498 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Vakuumbehandeln von Stahlschmelzen, bei dem der Schmelze Sauerstoff und Wärmeenergie zugeführt wird.

Bei hochwertigen Stählen, beispielsweise Tiefziehstählen, ergibt sich die Notwendigkeit, mit der Endanalyse bestimmte Grenzwerte an Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor nicht zu überschreiten. Das macht es oft erforderlich, das flüssige Roheisen vor dem Frischen in einem Konverter einer Vorentschwefelung zu unterwerfen. Um nach dem Frischen und Abstechen die für die notwendige sekundärmetallurgische Behandlung ausreichende Temperaturreserve zu schaffen, müßte die Abstichtemperatur einer 100 t-Pfanne bei über 1700 °C liegen. Diese hohe Temperatur erlaubt es aber nicht, ein phosphorreiches Roheisen mit einem Phosphorgehalt von beispielsweise 500 ppm unter einer einzigen Schlacke auf einen Phosphorgehalt von beispielsweise unter 100 ppm, insbesondere unter 50 ppm zu bringen. Für solch niedrige Phosphorgehalte bedarf es zweier Schlacken, was mit einem entsprechenden Zeitaufwand verbunden ist und dazu führen kann, daß sich der Zeittakt einer Stranggießanlage nicht einhalten läßt.

Bei der Erzeugung hochwertiger Stähle im Elektrolichtbogenofen ist das Einstellen niedriger Phosphorgehalte zwar etwas einfacher, da unter Inkaufnahme einer Verlängerung der Ofenzeit die Möglichkeit besteht, während des Sauerstoffaufblasens die phosphorreiche Schlacke ablaufen zu lassen. Aber hier ergibt sich das Problem, vor der Vakuumbehandlung im Ofen den Kohlenstoffgehalt so einzustellen, daß am Ende der Vakuumbehandlung der gewünschte niedrige Kohlenstoffgehalt auch erreicht wird.

Allzu hohe Abstichtemperaturen lassen sich zwar vermeiden, wenn die Schmelze in der Pfanne mittels elektrischer Energie aufgeheizt wird. Dies bringt jedoch die Gefahr mit sich, daß die Schmelze beim Aufheizen mittels Lichtbogen zwangsläufig Kohlenstoff und Stickstoff aufnimmt, was im Hinblick auf die Endanalyse und die Notwendigkeit, die Gehalte dieser Begleitelemente zu verringern, außerordentlich nachteilig ist. Hinzu kommt, daß mit sekundärmetallurgisch behandelten Pfannenschmelzen in aller Regel Stranggießanlagen bedient werden, die nach einem bestimmten Zeittakt arbeiten, der den Zeitaufwand für ein Aufheizen nicht verträgt; denn die effektive Aufheizgeschwindigkeit liegt bei nur etwa 4 °C/min.

Eine höhere Aufheizgeschwindigkeit läßt sich erreichen, wenn die Schmelze im Wege einer Oxidation exotherm oxidierbarer Stoffe, beispielsweise Aluminium, vor der Vakuumbehandlung an Luft aufgeheizt wird. Das bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß der Schmelze angesichts der desoxidierenden Wirkung des Aluminiums der für ein anschließendes Vakuumentkochen notwendige Sauerstoff fehlt. Außerdem findet auch beim chemischen Aufheizen eine unerwünschte Stickstoffaufnahme statt.

Beim Einblasen von Entschwefelungsmitteln in die Schmelze, beispielsweise mittels Argon, besteht ebenfalls die Gefahr einer Stickstoffaufnahme dadurch, daß im Bereich der Argonlanze das eingeblasene Argon aufströmt und die Schlacke beiseite geblasen und damit für den Luftstickstoff zugänglich wird. Selbst unter Schutzgas findet aufgrund von Turbulenzen zwischen dem Schutzgas und der Luft noch eine Aufstickung statt.

Zum Stand der Technik gehört es auch, die Schmelze in einer Pfanne bei atmosphärischem Druck unter einer üblichen Entphosphorungs- oder Entschwefelungsschlacke zu entphosphoren bzw. zu entschwefeln.

Des weiteren ist es bekannt, Stahlschmelzen im Vakuum zu entstickern; die dabei erreichbaren Entstickungsgeschwindigkeiten von etwa 3 ppm/min bei einem N<sub>2</sub>-Gehalt der Schmelze von 50 ppm und mehr sind äußerst gering und führen daher ebenfalls zu Schwierigkeiten mit dem Arbeitstakt einer modernen Stranggießanlage.

Der Erfindung liegt daher das Problem zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, das es, unabhängig davon, ob der Rohstahl aus dem Sauerstoffblaskonverter oder aus dem Elektrolichtbogenofen stammt, erlaubt, in einem Zuge und innerhalb einer verhältnismäßig kurzen Zeitspanne, d. h. unter zeitoptimalen Bedingungen hochwertige Stähle, insbesondere Tiefziehstähle, herzustellen, deren Endgehalte an Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor die folgenden Höchstwerte nicht übersteigen und die sich daher für das Stranggießen, insbesondere Dünnbrammengießen, mit fehlerfreier Oberfläche eignen:

30 ppm Kohlenstoff  
30 ppm Gesamtsauerstoff  
35 ppm Stickstoff  
50 ppm Schwefel  
100 ppm Phosphor.

Die Lösung dieses Problems besteht in einem Verfahren zum Behandeln von Stahlschmelzen, bei dem die Schmelze unter Einblasen eines Rührgases behandelt, vorwiegend mit Aluminium desoxidiert, sodann mit Kalk abgedeckt, unter Vakuum bei gleichzeitiger Wärme- und Sauerstoffzufuhr entkohlt, desoxidiert, entschwefelt sowie nach der Bedingung

$$\frac{N_{\text{Anfang}} - N_{\text{Ende}}}{N_{\text{Anfang}}} \cdot 100\% = e^{-\frac{-8 + 23T - 8,3T^2}{100}} - 85 \cdot e^{-AT} + B$$

entstickt wird, wobei T die Aufheizgeschwindigkeit in °C/min sowie

A = 0,15 bis 0,180  
und  
B = 70 bis 95

ist. Dabei beträgt B vorzugsweise 75, und bei A = 0,15 sowie B = 92,5 stellen sich optimale Ergebnisse ein.

Die vorerwähnte Formel gilt auch für das Aufheizen unter neutraler Atmosphäre.

In der ersten Behandlungsphase wird erforderlichenfalls eine Entphosphorungsschlacke auf der Schmelze erzeugt. Diese Schlacke kann geringe Mengen von an der Entphosphorung nicht beteiligten oxidischen Stoffen wie Kieselsäure und Magnesiumoxid enthalten, die in Abhängigkeit von der Reihenfolge ihrer Zugabe und den 5  
Zugabemengen die Entphosphorungsgeschwindigkeit wesentlich erhöhen.

Um die Abstichtemperatur im Hinblick auf eine wirksame Entphosphorung niedrig zu halten, sollte die Schmelze während einer Vorentschwefelung bzw. zu Beginn der Entkohlungsphase chemisch aufgeheizt werden. Dies geschieht vorzugsweise mit Hilfe von Aluminium, das mittels der Schmelze zugeführt, beispielsweise mit Hilfe einer Lanze aufgeblasenen Sauerstoffs in der Schmelze oxidiert wird und die notwendige Wärme 10  
liefert.

Für eine wirksame Entschwefelung, die sowohl vor als auch nach der Vakuumentkohlung stattfinden kann, ist die Verwendung einer eutektischen Kalk-Tonerde-Schlacke besonders vorteilhaft, weil die Schlacke bei dieser Zusammensetzung die geringste Viskosität besitzt. Eine nicht unerhebliche Beschleunigung der Entschwefelung ergibt sich, wenn der gegebenenfalls entphosphorten Schmelze eine geringe Menge Sand, beispielsweise 0,5 bis 15  
2,0 kg/t Stahl, zugesetzt wird. Dies kann zusammen mit dem Aufheiz-Aluminium geschehen.

Für den folgenden sekundärmetallurgischen Schritt "Aufheizen und Entkohlen" muß der Schmelze Sauerstoff zugeführt werden. Hierbei wird vorzugsweise mit verhältnismäßig großem Sauerstoffangebot von 8 bis 25  $\text{Nm}^3/\text{t} \cdot \text{h}$  und verhältnismäßig geringer Inertgasmenge von 0,010 bis 0,3  $\text{Nm}^3/\text{t} \cdot \text{h}$  solange gearbeitet, bis das in der Schmelze gelöste Rest- bzw. zugegebene Aluminium in der Größenordnung von 0,03% bis auf eine Rest- 20  
menge von ca. 0,01% oxidiert ist. Nach der Al-Oxidation wird die Menge des aufgeblasenen Sauerstoffs auf beispielsweise 4 bis 15  $\text{Nm}^3/\text{t} \cdot \text{h}$  und der Lanzenabstand von ca. 1,5 m auf 0,5 bis 1,2 m verringert. Die Kohlenmonoxid-Entwicklung verstärkt sich zunächst und sinkt naturgemäß mit fallendem C-Gehalt der Schmelze. Nach anfänglichem Anstieg sinkt der Druck z. B. von 200 auf 50 mbar. Bei merklich nachlassender CO-Entwicklung wird die Sauerstoff-Zufuhr beendet. Anschließend wird der Druck über die Schmelze auf etwa 1 mbar 25  
verringert und die Schmelze mit 0,7  $\text{Nm}^3/\text{t} \cdot \text{h}$  Inertgas, beispielsweise Argon, gerührt.

Nach dem Vakuumentkohlen der Schmelze wird diese mit Aluminium desoxidiert und unter Vakuum abermals aufgeheizt. Während dieses Aufheizens findet eine Feinentschwefelung und Entstickung bei einem Arbeitsdruck von vorzugsweise unter 15 mbar statt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde im Sauerstoffkonverter oder Elektrolichtbogenofen ein Stahl mit Analyse:

300 bis 1500 ppm Kohlenstoff

40 bis 500 ppm Schwefel

20 bis 100 ppm Stickstoff

200 bis 800 ppm Sauerstoff

100 bis 500 ppm Silizium

700 bis 2000 ppm Mangan

30 bis 200 ppm Phosphor

erschmolzen und mit einer Temperatur von etwa 1620 bis 1660°C, bezogen auf eine 200 t- bzw. 50 t-Pfanne 40  
unberührt, abgestochen. Das Verfahren ist auch für kleinere und größere Pfanneninhalte geeignet.

Die mit zwei Spülsteinen im Boden ausgestattete Pfanne wurde in eine Vakuumanlage gebracht und dort mit einem Deckel verschlossen, der mit einer Sauerstofflanze, einer Vakuumschleuse sowie einer Vorrichtung zur Probennahme sowie zur Temperatur- und Sauerstoffmessung ausgerüstet war. Während des Evakuierens auf etwa 130 mbar wurden über die Vakuumschleuse, je nach der konkreten Stahlanalyse, nacheinander in unterschiedlicher Reihenfolge Kalk, Kalkstein und Eisenoxid in einer Menge von 5 bis 20 kg/t auf die Schmelze 45  
gegeben.

Zur Beschleunigung der Entphosphorung wurden zusammen mit den Schlackenbildnern je t flüssigen Stahles 3 kg eines Gemischs aus Kieselsäure und Magnesiumoxid in die Vakuumpfanne gegeben. Dies geschah in unterschiedlichen Anteilen und mit unterschiedlichem Ergebnis, wie sich aus den beiden folgenden Tabellen I und II ergibt.

Tabelle I

	Reihenfolge der Zugaben . Anteile	Starttemperatur
1	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 4:3:1:0,5:0,5	1600 -- 1620 °C
2	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaCO}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 4:2:2:1:1	1580 -- 1600 °C

Die Reihenfolge der Schlackenbestandteile hat folgende Bedeutung:

Der Schmelze muß viel Sauerstoff in Form von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  angeboten werden. Um den Phosphor abzubinden, muß Kalk (CaO) zugegeben werden, und Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) besitzt eine besonders starke Kühlwirkung, da er sich in endotherm CaO und  $\text{CO}_2$  aufspaltet. Eine niedrige Temperatur der Schmelze ist aber Voraussetzung für eine wirksame Entphosphorung. So läuft die Entphosphorung erst richtig ab, wenn die Temperatur der Schmelze 65

unter ca. 1580° C liegt. SiO<sub>2</sub> dient als Flußmittel, und MgO soll die Pfannenausmauerung schützen.

Für die Entschwefelung sind Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> nicht erforderlich, und Kalk bindet den Schwefel besser als CaS ab. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dient schließlich zur Verflüssigung des Kalkes im Wege einer Schmelzpunktniedrigung und einer eutektischen Zusammensetzung der Schlacke.

Tabelle II

	1	2
P Anfang (ppm)	150	136
P Ende (ppm)	48	32
Zeit (min)	6	4,5
$\frac{(P_{\text{Anfang}} - P_{\text{Ende}})}{\text{min}}$ ppm	17	22,7

Bei einem Vergleich mit einer Abstichtentphosphorung unter atmosphärischem Druck zeigte sich, daß die erfindungsgemäße Vakuumentphosphorung in Anwesenheit von an der Entphosphorungsreaktion nicht beteiligter Kieselsäure und Magnesiumoxid etwa 30% weniger Zeit erforderte. Das bedeutet, daß bei einem anfänglichen Phosphorgehalt von 136 ppm schon nach 4,5 Minuten 32 ppm Phosphor erreicht waren.

Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Entphosphorung aufgrund des über der Schmelze herrschenden Vakuums von einer nicht unerheblichen CO-Reaktion und einer damit verbundenen Entkohlung begleitet war. Das ist insofern überraschend, als sowohl die Entphosphorung als auch die Entkohlung Sauerstoff verbraucht und daher eher mit einer Beeinträchtigung der Entphosphorung durch eine gleichzeitig ablaufende Entkohlung zu rechnen war.

Die hohe Entphosphorungsgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens erlaubt die Verwendung phosphorreicher Einsatzstoffe, ohne daß es dabei unbedingt erforderlich ist, mit Hilfe eines zeitraubenden Schlackenwechsels den Phosphorgehalt auf beispielsweise < 100 ppm abzusinken.

Sobald ein Phosphorgehalt von < 100, vorzugsweise ca. 30 ppm erreicht war, wurde die Schmelze abgeschlackt und eine synthetische Schlacke aus Kalk und Tonerde in einer Menge auf die Badoberfläche gegeben, die eine eutektische und demgemäß äußerst dünnflüssige Kalk-Aluminium-Schlacke ergibt.

Die Entschwefelung kann je nach Anfangsschwefelgehalt in zwei Stufen ablaufen, d. h., vor und/oder nach der Vakuumentkohlung (Vorentschwefelung und Feinent Schwefelung).

Zur Beschleunigung der Entschwefelung wurde gemeinsam mit dem Aufheizaluminium Sand in einer Menge von z. B. 0,5 kg/t Stahl in die Schmelze gegeben. Nach dem chemischen Aufheizen der Schmelze mittels aufgeblasenen Sauerstoffs wurde die Spülgasmenge kurzzeitig von z. B. 0,3 Nm<sup>3</sup>/t · h auf 0,02 Nm<sup>3</sup>/t · h Stahl verringert, um eine gleichmäßige Verteilung der Schlacke auf der Badoberfläche zu erreichen. Danach wurde die Spülgasmenge auf 0,7 Nm<sup>3</sup>/t · h erhöht. Dabei wurden jedoch den Spülsteinen wechselnde Spülgasmengen zugeführt. Auf diese Weise ergab sich trotz der Verwendung einer nahezu neutralen Schlacke, besonders unter Vakuum in Verbindung mit dem chemischen Aufheizen, innerhalb von zehn Minuten eine effektive Entschwefelung auf < 150 ppm Schwefel.

Im Anschluß an diese erste Entschwefelung wurde die Schmelze abgeschlackt. Schlackenbildner wurden zugegeben. Danach wurde durch Aufblasen von Sauerstoff das in der Schmelze verbliebene Aluminium oxidiert; durch Zugabe von weiterem Aluminium wurde die Schmelze mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 10° C/min mit Maximal-Werten von 20° C/min nach der erfindungsgemäßen Formel aufgeheizt.

Das Aufheizen geschah bei hohem Sauerstoffangebot von beispielsweise 20 Nm<sup>3</sup>/t · h und einer Spülgasmenge von beispielsweise 0,1 Nm<sup>3</sup>/t · h, die gerade eben ausreichte, um die in der Auftreffzone des Sauerstoffs entstehende Wärme abzuführen. Nach der Oxidation des Aluminiums wurde die Schmelze zunächst mit Sauerstoff angereichert, bis die Eisenoxidation begann und eine eisenoxidulreiche Kalkaluminatschlacke entstand. Diese sauerstoffreiche Schlacke wurde bewußt angestrebt, um für die Feinentkohlung ein Sauerstoffpolster zu haben. Die aufgeblasene Sauerstoffmenge wurde zu diesem Zeitpunkt auf ca. 10 Nm<sup>3</sup>/t · h und gleichzeitig der Lanzenabstand von der Badoberfläche von z. B. 140 cm auf etwa 100 cm verringert, um einen hohen Auftreffimpuls des Sauerstoffs auf die Badoberfläche beizubehalten.

Das Aufheizen der Schmelze und der Übergang zur Vakuumentkohlung geschah in einem Arbeitsschritt, d. h. die Entkohlung setzte schon während des Aufheizens ein.

Sobald die Kohlenmonoxid-Entwicklung begann, wurde der Druck über der Schmelze von 650 auf 400 und später auf 200 mbar gesenkt. Dies führte im Zusammenwirken mit den in der Schmelze noch vorhandenen und als Keime fungierenden Tonerde-Zusammenballungen zu einer starken Entwicklung von Kohlenmonoxid und demgemäß zu einer entsprechend raschen Entkohlung. Um genügend Keime für das Entstehen von Kohlenmonoxid-Blasen zu schaffen, wurde der Schmelze etwa 1 kg/t Aluminium zugegeben, was etwa 2 kg/t Tonerde ergab. Hierbei heizte sich die Schmelze um ca. 30° C auf.

Nach dem Abklingen der Kohlenmonoxid-Entwicklung wurde die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und gleichzeitig der Druck über der Schmelze auf z. B. 1,5 mbar verringert sowie die Spülgasmenge auf bis 0,7 Nm<sup>3</sup>/t · h

erhöht. Auf diese Weise ließ sich eine wesentliche Erhöhung der Entkohlungsgeschwindigkeit im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren zum Vakuumentkohlern von Stahlschmelzen erreichen.

Die Schmelze wurde schließlich im Anschluß an das Vakuumentkohlern desoxidiert und sodann bei einer Spülgasmenge zunächst von ca.  $0,1 \text{ Nm}^3/\text{t} \cdot \text{h}$  Argon mit Hilfe eines aus der Desoxidation resultierenden Aluminiumüberschusses erneut aufgeheizt. Die Argonmenge wurde nach und nach auf  $0,9 \text{ Nm}^3/\text{t} \cdot \text{h}$  erhöht. Gleichzeitig fanden die Entschwefelung und die Entstickung statt. Diese kombinierte Arbeitsweise hat sich im Vergleich zur Entschwefelung und Entstickung ohne aluminothermisches Aufheizen als vorteilhaft erwiesen.

Der Stickstoffgehalt wurde innerhalb von nur 10 Minuten von 100 ppm auf unter 28 ppm verringert. Diese rasche Entstickung erklärt sich daraus, daß der Sauerstoff in einer Menge auf die Schmelze geblasen wurde, die gerade zur Oxidation des Aluminiums in dem zur Badoberfläche strömenden Teil der Schmelze ausreicht. Die Schmelze reißt bei ihrer Umlaubewegung in der Pfanne kalkreiche Schlackenteilchen aus der Schlacke mit, die durch die Schmelze zur Badoberfläche zurückströmen und mit der dort entstehenden Tonerde lokal eine hochaktive Entschwefelungsschlacke bilden, die zusammen mit der in der Reaktionszone hohen Temperatur von beispielsweise  $1900^\circ\text{C}$  ein rasches Entsticken bewirkt. Der Stickstoff diffundiert dabei in das in der Schmelze aufwärts strömende Argon und gelangt so in den Gasraum über der Schmelze, während sich der Schwefel in der Schlacke anreichert.

Für Güten mit einem bestimmten Endschwefelgehalt bietet sich nach dem Entsticken die Möglichkeit an, einen Teil des Schwefelgehalts der Schlacke dadurch in die Schmelze zurückzubringen, daß die Restmenge des Aluminiums in der Schmelze über das zum Entsticken notwendige Maß hinaus oxidiert wird.

Abschließend wurde die Schmelze legiert und — gegebenenfalls nach einem Einstellen der Gießtemperatur mit Hilfe von artgleichem Kührschrott — vergossen.

#### Aufheizen mit Vakuumentkohlung

Eine abgeschlackte Schmelze, deren Oberfläche mit Kalk abgedeckt und deren Temperatur für den nächsten metallurgischen Schritt zu niedrig war, sollte nach der erfindungsgemäßen Formel chemisch aufgeheizt werden. Dazu wurde der Vakuumdeckel eingeschwenkt und auf der Pfanne abgelegt und die Pfanne auf z. B. 550 mbar evakuiert. Zum Aufheizen dienten folgende Energiequellen:

- a) Das in der Schmelze gelöste Aluminium (für die vorausgegangene Entschwefelungsbehandlung mußte in der Schmelze 0,03% Aluminium gelöst sein)
- b) Zugegebenes Aluminium um die Aufheiztemperatur zu erreichen.
- c) Oxidation von Eisen.

Die einzelnen Arbeitsschritte beim chemischen Heizen im Vakuum waren:

— Bei einem Druck von 750 mbar begann bei einem Lanzenabstand von 1,6 m das Sauerstoffblasen, wobei teilweise parallel Aluminium zugegeben wurde. Die Sauerstoffmenge wurde von  $15 \text{ Nm}^3\text{O}_2/\text{t} \cdot \text{h}$  auf  $25 \text{ Nm}^3\text{O}_2/\text{t} \cdot \text{h}$  gesteigert. Die Argon-Menge von  $0,03 \text{ Nm}^3/\text{t} \cdot \text{h}$  oder  $0,01 \text{ Nm}^3/\text{t} \cdot \text{h}$  war sehr gering. Eine komplette Homogenisierung der Schmelze oder eine Beschleunigung der Koagulation und Abscheidung der gebildeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen wurde dabei nicht angestrebt.

— Aufgrund der sehr geringen Argonmenge ergab sich die Badbewegung vornehmlich aus dem Auftreffen des Sauerstoffstrahls im oberen Bereich der Schmelze. So wurde vorwiegend der obere Bereich der Schmelze durch das Aluminium aufgeheizt. Da Sauerstoff im Überschuß aufgeblasen wurde, ging er soweit in Lösung, daß es auch zu einer Entkohlung um ca. 0,02 C % kam, bezogen auf die gesamte Schmelze. Außerdem wurde Eisen zu FeO unter Wärmeentwicklung verbrannt. Der obere Teil der Schmelze wurde gezielt überfrischt.

— Während des zweiten Arbeitsschritts wurde die Argonmenge erhöht, um die gesamte Schmelze zu durchmischen. Sauerstoffreiche Schmelze gelangte so in den unteren Bereich der Pfanne und reagierte dort mit dem gelösten Aluminium. Da, wie beim ersten Arbeitsschritt, mit Sauerstoff weitergeblasen wurde, trat eine starke Temperaturerhöhung der gesamten Schmelze ein, und zwar aufgrund der kombinierten Reaktion des Aluminiums mit dem aufgeblasenen Sauerstoff und Reaktion von gelöstem Aluminium im unteren Teil der Schmelze mit dem gelösten Sauerstoff aus dem oberen Teil der Schmelze. Das dabei entstehende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist für die nachfolgende Vakuumentkohlung wichtig.

— Im dritten Arbeitsschritt wurde zunächst mit der Aluminium-Verbrennung weiter Eisen oxidiert und Sauerstoff in der Schmelze gelöst. Danach wurde die Sauerstoffmenge erniedrigt, um dann im vierten Arbeitsschritt mit einer weiteren Druckerniedrigung von 750 bzw. 550 auf 50 mbar, unterstützt durch die in der Schmelze vorhandenen, als Keime für die CO-Bildung wirkenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen vakuumzuentkohlern.

— Im fünften Arbeitsschritt wurde mit einer großen Argonmenge von  $0,7 \text{ Nm}^3/\text{t} \cdot \text{h}$  gearbeitet. Es hat sich gezeigt, daß sich auch hier die noch in der Schmelze vorhandenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen aus der Aufheizphase günstig auf die Entkohlungsgeschwindigkeit auswirkten.

Hierfür wurde folgender formelmäßiger Zusammenhang gefunden:

$$K = -0,1594 + 0,00190 \cdot T - 0,00203 \cdot T^2 + 0,00006667 \cdot T^3$$

Nachteilig auf die Geschwindigkeitskonstante wirkte sich aus, wenn für den dritten und vierten Arbeitsschritt mehr als 5 Minuten erforderlich waren oder die notwendige Temperaturerhöhung zu gering war. Gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Temperaturerhöhung  $+ 30^\circ\text{C}$  oder mehr betrug und mit einer Aufheizgeschwindigkeit größer  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , vorzugsweise  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , aufgeheizt wurde. (Anmerkung:  $+ 30^\circ\text{C}$  entspricht 1 kg Al/t entspricht 2 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{t}$ )

— Anschließend wurde die Schmelze desoxidiert und legiert.

Um Zeit zu sparen, kann parallel zur Vakuumentkohlung mittels des Sauerstoff-Blasens Aluminium zugegeben und so die Schmelze gleichzeitig chemisch aufgeheizt werden.

5

# Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von Stahlschmelzen, bei dem die Schmelze unter Einblasen eines Rührgases behandelt, vorwiegend mit Aluminium desoxidiert, sodann mit Kalk abgedeckt, unter Vakuum bei gleichzeitiger Wärme- und sauerstoffzufuhr entkohlt, desoxidiert, entschwefelt sowie nach der Bedingung

10

$$\frac{N_{\text{Anfang}} - N_{\text{Ende}}}{N_{\text{Anfang}}} \cdot 100\% = e^{-\frac{-8 + 23T - 8,3T^2}{100}} - 85 \cdot e^{-\frac{A \cdot T}{B}} + B$$

15

entsticht wird, wobei T die Aufheizgeschwindigkeit in °C/min sowie

A = 0,15 bis 0,180

20

und

B = 70 bis 95

ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß B mindestens 75 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A = 0,15 und B = 92,5 beträgt.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Phosphorgehalt über 30 ppm die Schmelze unberührt entphosphoriert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder während des Aufheizens mit Aluminium die desoxidierte Schmelze entschwefelt und gleichzeitig entstickt wird.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufheizen mit Aluminium bei neutraler Atmosphäre und einem niedrigeren Stickstoffpartialdruck geschieht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die desoxidierte Schmelze während des Aufheizens mit Aluminium gleichzeitig entkohlt wird.

35

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn des Aufheizens mit Aluminium die Argon-Menge maximal 0,02 Nm<sup>3</sup>/t · h beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze vor der Vakuumentkohlung vorentschwefelt wird.

40

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlacke geringe Mengen von an der Entphosphorung und der Entschwefelung nicht beteiligten oxidischen Stoffen zugesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze unter einer eutektischen Kalk-Tonerde-Schlacke behandelt wird.

45

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze in Anwesenheit einer geringen Menge Sand behandelt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze mit wechselnden Spülgasmengen behandelt wird.

50

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze im Tiefvakuum entstickt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß während des Entstickens im wesentlichen nur in der Schmelze gelöstes Aluminium aus der Entschwefelungsstufe mit gasförmigem Sauerstoff oxidiert wird.

55

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelze während der Entschwefelung 5 bis 25 Nm<sup>3</sup>/t · h Sauerstoff zugeführt werden und die Rührgasmenge 0,01 bis 0,9 Nm<sup>3</sup>/t · h beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Oxidation von in der Schmelze gelöstem Aluminium aus der Entstickungsstufe die Menge des mit der Lanze aufgeblasenen Sauerstoffs und der Lanzenabstand verringert werden sowie bei Beginn der Kohlenmonoxid-Entwicklung der Druck über der Schmelze auf 550 bis 50 mbar abgesenkt und beim Nachlassen der Kohlenmonoxid-Entwicklung die Sauerstoffzufuhr beendet, der Druck über der Schmelze auf etwa 1 mbar verringert und die Schmelze mit bis 0,7 Nm<sup>3</sup>/t · h Inertgas gerührt wird.

60

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Schmelze 1550 bis 1650°C beträgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß eine aluminiumreiche Schmelze bei < 10 mbar, vorzugsweise bei 1 mbar, entstickt und aufgeheizt wird.

65

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze nach der Entphosphorung mit Aluminium zunächst aufgeheizt und anschließend unter Vakuum auf unter 200 ppm, vorzugsweise auf 30 ppm, entkohlt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß gasförmiger Sauerstoff bei einem Druck unter 750 mbar eingebracht und die Schmelze von einem Kohlenstoffgehalt von 300 bis

1500 ppm auf weniger als 250 ppm entkohlt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze bei einem Druck unter 10 mbar auf unter 30 ppm entkohlt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze bei einem Druck unter 5 mbar auf unter 10 ppm entkohlt wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze vor der Entkohlung von 0,02 bis 0,2% auf 0,010 bis 0,025% entschwefelt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -